

学校编码: 10384

密级_____

学 号: 31420081150623

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

碳纳米管修饰电极的制备

以及在酚类污染物检测中的应用

Preparation of MWNT modified electrodes and
application in the detection of *p*-Nitrophenol and *p*-Benzenediol

马燕燕

指导教师姓名: 孙莉萍 副教授/博士

专 业 名 称: 生物医学工程

论文提交日期: 2011 年 月

论文答辩时间: 2011 年 月

学位授予日期: 2011 年 月

2011 年 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（
）课题（组）的研究成果，获得（
）课题（组）经费或实验室的资助，在（
）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1.经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2.不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

近年来,碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)以其独特的结构和性能使其在化学、物理学和材料学领域吸引了广泛的注意力。它具有优良的电催化活性和独特的物理化学性质,可以促进某些电活性物质和电极间的电子转移,增强某些反应的电催化活性,易于在电极表面固载。目前,碳纳米管被广泛应用于电化学分析领域。本研究采用自组装单分子膜技术把CNTs固定在电沉积纳米金修饰的ITO电极表面,制备了一种高灵敏度的电化学传感器,利用纳米金和碳纳米管的电催化协同作用使其成功应用于对硝基苯酚和对苯二酚的分析。本研究主要包括以下内容:

(1) 电化学沉积纳米金和酸化处理多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotubes, MWNT)。采用电沉积方法将 HAuCl_4 直接还原成金纳米粒子并修饰在ITO表面。扫描电镜观察发现ITO表面金纳米粒子大小相对均匀、粒子直径大小分布范围为20~150 nm,且集中分布在60~80 nm之间,电沉积得到的金纳米粒子分散性良好。酸化处理可以使多壁碳纳米管的表面羧基化,从而使得多壁碳纳米管在分散剂N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的溶解度得以大大增强。

(2) 在pH 6.0的0.01 M磷酸盐缓冲溶液中,对硝基苯酚在MWNT-GNPs/ITO修饰电极上,于-0.6~0.6 V电位之间有一对稳定的氧化还原峰。根据氧化还原峰电位和pH的线性关系,证实 H^+ 参与了氧化还原反应。MWNT修饰剂用量30 μL (1.0 mg/mL);扫描速率 $v=50 \text{ mV/s}$,对硝基苯酚的峰电流与其浓度在 $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的浓度范围内有良好的线性关系,线性回归方程: $I_{\text{pa}} = 0.00398 c + 2.1961$ (相关系数 $R^2=0.9973$),检测限为 $8 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$ 。10支ITO修饰电极对 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对硝基苯酚溶液分别测定的RSD为1.85%;两周后,修饰电极对样品溶液的电化学响应信号减低了2.37%。因此,此对硝基苯酚电化学传感器具有较长时间的稳定性。对对硝基苯酚进行抗干扰实验,发现10倍于对硝基苯酚浓度的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、苯酚几乎不干扰对硝基苯酚的测定(误差<5%),而10倍于对硝基苯酚浓度的邻硝基苯酚和间硝基苯酚则对测定有一定的干扰(误差>5%)。

(3) 在pH为6.5的0.01 M磷酸盐缓冲溶液中,对苯二酚在

MWNT-GNPs/ITO 修饰电极上,于-0.6~0.4V 电位之间有一对稳定的氧化还原峰。根据氧化还原峰电位和 pH 的线性关系,证实其氧化还原反应是一个双电子双质子反应。MWNT 修饰剂用量 35 μL (1.0 mg/mL), 扫描速率 $v = 50 \text{ mV/s}$, 对苯二酚的峰电流与其浓度在 $5.00 \times 10^{-7} \sim 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的浓度范围内有良好的线性关系, 线性回归方程: $I_{pa} = 0.3273 c + 1.3488$ (相关系数 $R^2=0.9974$), 检测限为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 。10 支 ITO 修饰电极对 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 对苯二酚溶液分别测定的 RSD 为 2.25%; 两周后修饰电极对样品溶液的电化学响应信号减低了 2.92%。因此, 此对苯二酚电化学传感器具有较长时间的稳定性。对对苯二酚进行抗干扰实验, 发现 10 倍于对苯二酚浓度的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Co^{2+} 、 Hg^{2+} 、苯酚和邻苯二酚几乎不干扰对苯二酚的测定 (误差 $< 5\%$), 而 10 倍于对苯二酚浓度的间苯二酚则对对苯二酚的电化学测定存在较大的干扰 ($> 5\%$)。

(4) 当扫描速率在 10~200 mV/s 之间变化时, 不论对苯二酚, 还是对硝基酚, 其氧化峰电流均与扫描速率的平方根成正比, 说明二者在 MWNT-GNPs/ITO 电极上发生的氧化还原反应都是扩散控制的过程。

(5) 将新建方法应用于模拟废水中对硝基苯酚和对苯二酚的测定, 回收率分别为 95.6%~102.2%和 99.20%~103.0%, 表明本文所建立的检测对硝基苯酚和对苯二酚的电化学方法是两种准确、灵敏的方法。

关键词: ITO 纳米金 电沉积 多壁碳纳米管 酚类污染物

Abstract

In recent years, carbon nanotubes (CNTs) have obtained remarkable attention in chemical, physical and material fields due to their unique structure and extraordinary properties. CNTs are provided with excellent electronic properties, such as huge surface area and efficient catalytic activity, which indicate that they can promote charge transfer reaction when they are used as electrode materials. In this dissertation, a convenient and rapid method was used to fabricate indium tin oxide (ITO) electrode modified with gold nanoparticles and multi-wall carbon nanotubes (MWNT). With the synergistic catalytic effect of gold nanoparticles and MWNT, MWNT-GNPs/ITO electrode was successfully used for the determination of *p*-Nitrophenol and *p*-Benzenediol with satisfactory results. The main contents of the dissertation were as follows:

1. Combining the superior catalytic properties of gold nanoparticles and MWNT, the best preparation methods of modified ITO electrode was obtained. First, GNPs/ITO electrode was constructed by using electrochemical deposition method and gold clusters electrodeposited on ITO electrode had a size distribution between 20 and 150 nm, centered at about 60~80 nm. Experimental results showed that the electrochemical response was enhanced; the sensitivity and the reversibility of the electrode were improved with the increase of gold deposited onto ITO electrode. Moreover, it found that 10 cycles of electrochemical deposition for gold nanoparticles revealed the best performance. Then, multi-wall carbon nanotubes were functionalized with carboxylic group and dispersed in the solution of N, N-Dimethyl Formamide (DMF). Finally, the suspension solution was dropped onto the surface of ITO electrode and MWNT-GNPs/ITO electrode was prepared.

2. In the 0.01 M pH 6.0 phosphate buffer solution, the MWNT-GNPs/ITO electrode presented good electrocatalytic activity to *p*-Nitrophenol, The oxidation peak current

is linearly proportional to *p*-Nitrophenol concentration over the range of $1.0 \times 10^{-7} \sim 1.20 \times 10^{-3}$ mol/L. $I_{pa} = 0.00398 c + 2.1961$ ($\mu\text{mol/L}$) ($R^2=0.9973$), The detection limit of *p*-Nitrophenol is 8.0×10^{-8} mol/L. In addition, RSD of Parallel tests with 10 MWNT-GNPs/ITO electrodes was 1.85% and the response current was only decreased 2.37% after 2 weeks when the modified electrode was used to detect 5×10^{-4} mol/L *p*-Nitrophenol, which showed that the proposed modified electrode was stable. With a 5×10^{-4} mol/L concentration of *p*-Nitrophenol, the disturb examination (error between $\pm 5\%$) is carried on. The result indicates that ten-fold greater of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} and the phenol did not interfere with the determination of *p*-Nitrophenol, but ten-fold greater amount of *o*-Nitrophenol and *m*-Nitrophenol did interfere with the determination of *p*-Nitrophenol.

3. In the 0.01 M pH 6.5 phosphate buffer solution, the MWNT-GNPs/ITO electrode presented keen electrocatalytic activity to *p*-Benzenediol, The oxidation peak current is linearly proportional to *p*-Benzenediol concentration over the range of $5.00 \times 10^{-7} \sim 1.00 \times 10^{-3}$ mol/L mol/L. $I_{pa} = 0.3273 c + 1.3488$ ($\mu\text{mol/L}$) ($R^2=0.9974$), The detection limit of *p*-Benzenediol is 1×10^{-7} mol/L. In addition, RSD of parallel tests with 10 MWNT-GNPs/ITO electrodes was 2.25% and the response current was only decreased 2.92% after 2 weeks when the modified electrode was used to detect 5×10^{-4} mol/L *p*-Benzenediol, which showed that the proposed modified electrode was stable. With a 5×10^{-4} mol/L concentration of *p*-Benzenediol, the disturb examination (error between $\pm 5\%$) is carried on. The result indicates that ten-fold greater of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , the phenol and *o*-Benzenediol did not interfere with the determination of *p*-Benzenediol, but ten-fold greater amount of *m*-Benzenediol did interfere with the determination of *p*-Benzenediol.

4. The results indicated that under the chosen conditions, the reversibility of cycle Voltammetric response of *p*-Nitrophenol was good as well as the invertibility of *p*-Benzenediol. When the scanning speed changes between $10 \sim 200$ mV/s, no matter *p*-Nitrophenol or *p*-Benzenediol, their oxidation peak current all has the direct ratio with square root of the scanning speed. It indicated that the oxidation-reduction

processes of two phenols on the modified electrodes mainly are controlled by the proliferation.

5. Taking the newly method to detect the *p*-Nitrophenol and *p*-Benzenediol in the simulation waste water, the recovery rate separately is 95.6%~102.2% and 99.20%~103.0%. It is concluded that the examination methods of *p*-Benzenediol and *p*-Nitrophenol on the MWNT-GNPs/ITO electrodes are two simple, fast and keen methods.

Keywords: gold nanoparticles; electrochemical deposition; MWNT; ITO; Phenols

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 绪论.....	1
1.1 引言	1
1.2 纳米金	2
1.2.1 纳米金性能和制备方法.....	2
1.2.2 电沉积纳米金制备传感器研究应用现状.....	5
1.3 碳纳米管	6
1.3.1 碳纳米管的结构和性能.....	6
1.3.2 碳纳米管修饰电极的制备方法.....	10
1.3.3 多壁碳纳米管修饰电极在电化学方面的应用现状.....	11
1.4 ITO 电极	14
1.4.1 ITO 透明导电薄膜的结构和导电机制	14
1.5 课题的研究意义和研究内容	16
1.5.1 研究意义.....	16
1.5.2 研究内容.....	17
第二章 MWNT-GNPs/ITO 电极的制备	19
2.1 引言	19
2.2 实验部分	19
2.2.1 实验试剂.....	19
2.2.2 实验仪器.....	20
2.2.3 实验方法.....	21
2.3 结果与讨论	22
2.3.1 电化学沉积纳米金修饰 ITO 电极.....	22
2.3.2 不同 GNPS-ITO 电极的扫描电镜 (SEM) 形貌的表征	24
2.3.3 纳米金修饰 ITO 电极在铁氰化钾溶液中的循环伏安特性.....	26
2.3.4 MWNT 处理前后的理化表征	27

2.3.5 MWNT-GNPs/ITO 的扫描电镜表征.....	29
2.4 本章小结	30
第三章 对硝基苯酚在 ITO 修饰电极上的电化学行为.....	32
3.1 引言	32
3.2 实验部分	32
3.2.1 实验试剂.....	32
3.2.2 实验仪器.....	33
3.2.3 实验方法.....	34
3.3 结果与讨论	35
3.3.1 对硝基苯酚在碳纳米管修饰电极上的电化学行为.....	35
3.3.2 pH 的影响.....	36
3.3.3 碳纳米管修饰量的影响.....	39
3.3.4 扫描速度的影响.....	40
3.3.5 浓度检测的线性关系和检测限.....	42
3.3.6 重现性、稳定性和抗干扰性.....	43
3.3.7 实际环境水样的分析.....	45
3.4 本章小结	45
第四章 对苯二酚在 ITO 修饰电极上的电化学行为.....	47
4.1 引言	47
4.2 实验部分	47
4.2.1 实验试剂.....	47
4.2.2 实验仪器.....	48
4.2.3 实验方法.....	49
4.3 问题与讨论	50
4.3.1 对苯二酚在 MWNT 修饰电极上的电化学行为.....	50
4.3.2 pH 的选择.....	51
4.3.3 修饰剂用量的影响.....	53
4.3.4 氧化还原动力学机理.....	54
4.3.5 浓度检测的线性范围和检测限.....	56

4.3.6 重现性、稳定性和抗干扰性.....	57
4.3.7 实际环境水样的分析.....	59
4.4 本章小结	59
第五章 总结与展望	61
5.1 结论	61
5.2 展望	62
参考文献.....	64
硕士期间发表论文情况.....	76
致 谢	77

Contents

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	III
Chapter 1 Reviews	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Overview of Gold nanoparticles	2
1.2.1 Properties and Preparation methods of Gold nanoparticles	2
1.2.2 Development of electrochemical preparation gold nanoparticles.....	5
1.3 Overview of MWNT	6
1.3.1 Construction and Properties of MWNT	6
1.3.2 Preparation methods of electrodes modified by MWNT	10
1.3.3 Development of electrodes modified by MWNT	11
1.4 Overview of ITO Electrode	14
1.4.1 Construction and conductive mechanism of ITO glass	14
1.5 Significance and contents of this thesis	16
1.5.1 Significance.....	16
1.5.2 Contents	17
Chapter 2 Preparation of MWNT-GNPs/ITO Electrode	19
2.1 Introduction.....	19
2.2 Experimental Section.....	19
2.2.1 Reagents.....	19
2.2.2 Instruments.....	20
2.2.3 Methods.....	21
2.3 Results and Discussion	22
2.3.1 ITO Electrode electrochemical modified by gold particles	22
2.3.2 SEM Characterization of Gnps/ITO electrode.....	24
2.3.3 Electrochemical Characterization of Gnps/ITO electrode	26
2.3.4 Physicochemical Characterization of MWNT purified	27
2.3.5 SEM Characterization of MWNT-GNPs/ITO.....	29

2.4 Summary.....	30
Chapter 3 detection of PBD on electrode modified by MWNT	32
3.1 Introduction.....	32
3.2 Experimental Section.....	32
3.2.1 Reagents.....	32
3.2.2 Instruments.....	33
3.2.3 Methods.....	34
3.3 Results and Dissscussion	35
3.3.1 Electrochemical behavior of PNP with different electrodes.....	35
3.3.2 Influence of pH	36
3.3.3 Influence of the amounts of MWNT.....	39
3.3.4 Influence of scan rates	40
3.3.5 Linear relation, Limit of Detection	42
3.3.6 Reproducibility, Stability and Interferences	43
3.3.7 Determination of PNP in waste water.....	45
3.4 Summary.....	45
Chapter 4 detection of PBD on electrode modified by MWNT	47
4.1 Introduction.....	47
4.2 Experimental Section.....	47
4.2.1 Reagents.....	47
4.2.2 Instruments.....	48
4.2.3 Methods.....	49
4.3 Results and Dissscussion	50
4.3.1 Electrochemical behavior of PBD with different electrodes	50
4.3.2 Influence of pH	51
4.3.3 Influence of the amounts of MWNT.....	53
4.3.4 Influence of scan rates	54
4.3.5 Linear relation, Limit of Detection	56
4.3.6 Reproducibility, Stability and Interferences	57
4.3.7 Determination of PBD in waste water	59
4.4 Summary.....	59

Chapter 5 Conclusion and Prospect	61
5.1 Conclusion	61
5.2 Prospect	62
Reference	64
Research achievement	76
Acknowledgements	77

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 引言

纳米技术是在纳米空间 (0.1 nm~100 nm) 内研究电子、原子、分子或原子团、分子团, 以制造具有特定功能的材料或器件为最终目的的一门综合性技术^[1], 已经渗透到各个领域, 成为当前世界科学研究的热点。纳米材料是指基本单元的颗粒或晶粒尺寸至少在一维以上小于 100 nm 的材料^[2], 具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应^[3-5]。这四种效应是纳米粒子、纳米固体材料的基本特性, 也是纳米材料的性能与常规材料有很大差异的原因, 而且这些效应使得纳米材料呈现优良的光学、电学性质和良好的生物亲合性。

纳米金 (gold nanoparticles, GNPs) 是指直径在 1~100 nm 的金微小颗粒, 一般分散在水溶胶中, 故又称胶体金。纳米金在电学、磁学、光学和化学性质方面具有常规材料不具备的优越性能, 因此在催化、电子材料、微器件、增强材料和传感器材料方面有着广阔的应用前景。纳米金用于电化学传感时, 由于具有良好的电子学特性, 能对检测起到信号增强和放大的作用, 可以提高检测的灵敏度。纳米金电化学传感器的优点是反应时间短、灵敏度高、可选择性, 可用于测量气体、液体的浓度^[6-8]和生物传感^[9-10]等。近年来, 纳米金修饰电极用于电化学和电分析化学的研究取得了很大的进展^[11-12], 各种金属、金属氧化物和非金属氧化物纳米粒子或团簇被组装在各种经典电极材料上如金、铂、银、碳等, 显示出卓越的表面吸附和分子识别特性、电催化活性及高度的表面反应活性等。

在利用纳米金制备各种具有特定功能的化学传感器时, 大多采用金属如 Au、Ag、Cu、Pt 等为基底, 但使用金属作为基底时, 预处理过程繁琐, 且金属电极价格昂贵。另外, 还需事先制备一定尺寸的纳米金, 然后使之在基底上固定, 操作繁琐。ITO (氧化铟锡) 透明导电膜玻璃是 20 世纪 70 年代初研制成功的一种新型材料, 这种透明导电膜玻璃的膜层导电性能好, 电阻率达 $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 可见光透过率高, 达 85% 以上。由于这些特性, ITO 被广泛的应用于光电转化装置的镀层电极, 电致发光装置等。

1.2 纳米金

1.2.1 纳米金性能和制备方法

纳米金特殊的光学性质、电学性质、化学性质以及良好的生物相容性^[13]使其在分子生物学、医学检测等领域具有广阔的应用前景。其主要性能介绍如下：

(1) 表面等离子共振特性

纳米金颗粒表面受到入射光电磁波影响而产生电子云共振，在 520nm 可见光区域内出现表面等离子共振。表面等离子共振是金纳米粒子最重要的性质之一，水和玻璃中的金溶胶呈现出深红色便是表面等离子共振的结果。根据 Mie 理论^[14]和 Maxwell-Garnett 理论^[15]，不同粒径、不同尺寸的纳米金颗粒其表面等离子共振峰的位置和形状不同。当纳米金颗粒处于不同体系中或者表面被聚合物吸附时，其共振峰将会发生移动或峰形发生变化^[16]，这一性质可以用于检测生物聚合物是否与纳米金颗粒发生吸附。

(2) 荧光特性

纳米金颗粒被苊基^[17]、聚辛基苯硫基^[18]等探测基团包裹后，因共振能量迁移而产生荧光特性。采用荧光转化技术，在尺寸约为 25 nm 的纳米金颗粒水溶液中观测到光发射衰减现象，其发射带大约为 2.34eV，同时伴随有热电子的弛豫现象^[19]。纳米金颗粒的荧光特性在生物光子学以及材料科学中都有很好的应用前景，如在含有不同种氨基酸的金纳米粒子自组装结构中掺入螺吡喃可以使外层氨基酸产生辐射，这一性质可用来设计光控开关^[20]。

(3) 电化学性质

对己基硫醇单分子层包裹的纳米金颗粒进行循环伏安、差示脉冲伏安以及计时电流法分析发现，纳米金颗粒具有 15 种氧化态^[21]。对有机单分子层保护的纳米金颗粒进行研究发现，纳米金颗粒的表面存在双电层电容，其作用相当于一个纳米尺寸的电极，并且双电层电容值随包覆粒子烷基链长度的减少而增加^[22]。低温循环伏安测试发现，Au140 纳米粒子在零电荷电位附近的充电峰与双电层电容基本相符^[23]。

(4) 超分子与分子识别特性

纳米金颗粒的可控组装为分子识别提供了重要的途径。纳米金颗粒与某些有机官能团通过氢键^[24]、 π - π 键^[25]、范德华力^[26]和抗原-抗体^[27]等相互作用结合后，

紫外-可见光谱、红外光谱等谱图中代表该识别体的特征峰会发生变化,从而达到识别、检测的目的。同时,纳米金颗粒与被识别体的官能团结合后也可以诱导超分子结构的形成,如目前 DNA 诱导金纳米粒子组装结构的形成就引起人们的广泛兴趣^[28-30]。纳米金颗粒的超分子与分子识别特性使得它在生物传感器领域大有前途。

纳米金的制备方法有物理法和化学法,其中物理法主要有真空蒸镀法、软着陆法电分散法和激光消融法等;化学方法主要有氧化还原法、电化学法、晶种法、溶胶法、微乳液法、相转移法、模板法、微波法和光化学法等。以下分别介绍几种常用的化学制备纳米金的方法。

(1) 氧化还原法

该法通常是在含有高价金离子的溶液中加入还原剂,金离子被还原而聚集成纳米粒子。所用的还原剂主要有磷、柠檬酸三钠、硼氢化钠、十六烷基苯胺、聚乙二醇、聚苯胺和二甲胺硼烷等。

1999 年, A Henglein 等人^[31]以柠檬酸三钠为还原剂,在热的水溶液中将 $[\text{AuCl}_4]^-$ 还原为 15~20nm 的纳米金。他们发现,纳米金在溶液中具有一定的聚集作用,如果在该反应体系中没有加入其它稳定剂,还原剂柠檬酸三钠及其氧化产物可起到一定的稳定作用。T Yonezawa 等人^[32]以氟化烷醇类化合物为稳定剂用 NaBH_4 还原 $[\text{AuCl}_4]^-$,在碳氟化合物中制得稳定的纳米金,这些纳米金只能溶解在碳氟溶剂中。他们还合成了具有 4 条链的充当稳定剂的二硫化物配体,通过这种配体能更好地控制所制备的纳米微粒的粒径,用 NaBH_4 还原金化合物得到纳米金^[33]。

(2) 模板法

模板法是以具有微孔结构的材料作模板,在其微孔中制备金纳米粒子,利用尺寸和结构合适的模板,获得所期望的粒径分布窄、粒径可控、易掺杂和反应易控制的金纳米粒子。

Gomes 等人^[34]报道了用 AuCl 与长链胺形成复合物 $\text{AuCl}(\text{NH}_2\text{R})$, ($\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$)。他们用经典的方法在固体基底上自组装纤维状物质。在超分子的框架中,复合物发生分解产生单层有序的金纳米粒子。邵桂妮等人^[35]采用 HAuCl_4 的水溶液和柠檬酸三钠水溶液制备金溶胶,然后将多孔氧化铝(AAO)模

板浸入金溶胶中,通过控制金溶胶的浓度和模板的浸泡时间,可分别获得管状和线状结构,由细小的金晶粒组成的一维金纳米材料,其直径约为 200 nm,长度可达几十微米。

(3) 光化学法

γ 射线虽然具有很高的能量,但它对人体的伤害也较大。在某些体系中可用紫外线代替射线。该方法具有简便、快速、反应易控制的特点。

Mallick^[36]利用紫外光照射技术制备纳米金,再以制得的粒径较小的纳米金微粒作为晶种,利用光活化技术制得 20~80 nm 的纳米金颗粒。Sau 等人^[37]先用紫外光照 HAuCl_4 溶液,通过改变稳定剂、还原剂、金粒子的比例,可制得 5~20 nm 的球状纳米金微粒,再以其为晶种,以抗坏血酸为还原剂,利用紫外光照射,把新制备的金离子还原到晶种的表面,得到 20~110 nm 的纳米金。Pal^[38]以紫外光辐射含有十二烷基磺酸钠(SDS)、多巴胺盐酸和氯金酸的混合溶液,制备出了金纳米粒子,通过改变多巴胺盐酸的浓度可以制得不同粒径的金纳米微粒。在含有丙烯酰胺单体和 HAuCl_4 的溶液中,加入 AIBN 作为光敏引发剂,在紫外光的照射下引发丙烯酰胺聚合得到聚丙烯酰胺,同时金离子经光照还原成纳米金,得到了分散、均匀的纳米复合材料。

(4) 电化学法

采用电化学法制备纳米微粒具有操作简便、可控程度高、产率高、易分离等优点,可以通过改变表面活性剂(分散剂)的浓度及用量、改变通电方式等方法,制得不同形貌和粒径的纳米金。

如用十六烷基三甲基溴化铵作分散剂, AgNO_3 作电解液,将金片作阳极及铂片作阴极置于电解液中,在 45 °C 恒温条件下电解 50 min,获得粒径约 40 nm 的球状金颗粒。沈明理等人^[39]以金片作阳极,铂片作阴极,以十六烷基三甲基溴化铵、四辛基溴化铵、丙酮、环己烷的混合体系为电解液,超声电解 10 min,制得粒径 10~40 nm 的金粒子。在电解过程中施加恒定电流增量,可得到球形、哑铃形及棒状的金纳米粒子,而恒电流电解所制备的主要是球形及哑铃形的金纳米粒子。Holt 等人^[40]将氯金酸溶解到稀王水溶液中,用掺有硼的金刚石电极进行电化学还原,制备出了纳米金。

(5) 微乳液法

该法是将表面活性剂溶解在有机溶剂中,当表面活性剂的浓度超过临界胶束浓度(CMC)后形成亲水极性头向内、疏水有机链向外的液体颗粒结构,其内核可增溶水分子或亲水物质。微乳液一般由4种组分组成,即表面活性剂、助表面活性剂(一般为脂肪醇)、有机溶剂(一般为烷烃或环烷烃)和水。它是一种热力学稳定体系,可以合成大小均匀、粒径在10~20 nm的液体颗粒。

Chiang^[41]报道了在由水、异新烷、阴离子表面活性剂气溶胶和非离子表面活性剂山梨醇脂肪酸酯形成的微乳液中,用肼还原 HAuCl_4 ,形成稳定的、各向异性的纳米金。Esumi^[42]报道了在2-乙烯基吡啶调聚物存在的条件下,在水中用 NaBH_4 还原 HAuCl_4 制得纳米金。

(6) 微波法

该方法有许多优点:反应速度快,可使某些反应的反应速率较常规方法提高3个数量级;加热速度快,因为体系受热方式为体加热,其热效应来自于分子偶极矩的极高频率的振动,因而可明显缩短反应时间,获得的粒子尺寸小、粒径分布窄和纯度高。

蒋治良等人^[43]将1.0 mL 22.8 mg/L Au^{3+} 溶液置于80 mL微波反应罐中,加入一定量1.0%柠檬酸钠,补充蒸馏水至10 mL,扭紧罐盖,混匀,再置于功率480 W的微波炉中辐照4 min,取出冷却,可获得不同粒径的纳米金。杨立平等人^[44]将聚乙烯基吡咯烷酮(PVP, $\text{WM} = 40000$, $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$)和氯金酸($1.0 \times 10^{-5} \text{ mol}$)溶于20 mL 甲醇、乙醇或丙醇与水的混合溶液中,在剧烈搅拌下逐滴加入一定量NaOH溶液(0.2 mol/L),搅拌均匀,体系中 $V(\text{低级醇}):V(\text{水})=1$,经微波辐射回流一段时间后,即能得到稳定的PVP纳米金胶体颗粒,粒径分别为7.6, 6.1及5.2 nm。氢氧化钠与氯金酸的配比对所生成金纳米颗粒的形状、大小有明显的影响。

1.2.2 电沉积纳米金制备传感器研究应用现状

近年来,用电化学沉积纳米金的方法逐渐成熟,沉积后的纳米金,获得的粒子尺寸小、在基板上分布均匀。电沉积法已成功的应用于Pt、Ag、Au等多种纳米金属粒子的沉积,所制得的金属簇粒径小且具有很好的催化性能。如K B Holt等^[45]报道了 AuCl_4^- 在 HNO_3 和 HCl 溶液中,采用循环伏安法进行电沉积纳米金的方法,沉淀在基板上的纳米金略呈球形,分散性良好。这种方法操作简单方便,

制作成本低。

Li 等^[46]采用循环伏安法在胆碱修饰的玻璃碳电极上电沉积金纳米粒子，从而制得 GNPs/Ch/GCE 修饰电极来检测联氨。实验证实 GNPs/Ch 膜对联氨的电化学氧化具有较强的活性，金纳米粒子的修饰使得联氨的氧化峰电流强度增加可达 3, 4 倍。传感器对于联氨的浓度响应有两个较宽的线性范围： $5.0 \times 10^{-7} \sim 5.0 \times 10^{-4}$ M 和 $5.0 \times 10^{-4} \sim 9.3 \times 10^{-3}$ M，检测限为 1.0×10^{-7} M ($s/n = 3$)。修饰电极操作简单，性能稳定，并且具有良好的重现性，因此在联氨的微量检测领域具有较好的应用前景。

Sanz 等^[47]以 0.1 mM HAuCl₄ 的 0.5 M H₂SO₄ 溶液为电解质溶液，通过在 ITO 电极上直接电沉积金纳米粒子得到 GNPs/ITO 电极，电极表面采用 AFM（原子力显微镜）来表征。之后用此电极来检测三氧化二砷。在峰电位 -0.6 V 处，最低检测限是 5 ± 0.2 ppb ($S/N = 3$)。电极制作成本低廉，稳定性好，可用作野外现场检测时的一次可抛性电极。

Compton 等^[48]通过将金纳米粒子沉积在玻璃碳电极上制备出了一种酪氨酸酶生物传感器 (Tyr-nAu/GCE) 用以检测葡萄酒中的多酚类化合物。作者通过戊二醛的交联将酪氨酸酶固定到由金纳米粒子电沉积修饰的玻璃碳电极上，在优化的反应条件下修饰电极对于如下六种被检测的酚类化合物浓度的变化都有快速的反应：苯酚、邻苯二酚、二羟基桂皮酸、绿原酸、没食子酸和原儿茶醛。同一支 Tyr-nAu/GCE 电极对邻苯二酚溶液连续测试六次后得到的 RSD 为 3.6%，5 支同样的 Tyr-nAu/GCE 电极对同一邻苯二酚溶液分别检测后得到的 RSD 为 4.8%，单支电极的有效使用寿命为 18 天。因此 Tyr-nAu/GCE 电极能有效地应用于红白葡萄酒中酚类化合物的检测，电沉积修饰的纳米金大大增强了检测信号的强度。

1.3 碳纳米管

1.3.1 碳纳米管的结构和性能

1.3.1.1 碳纳米管的结构

自从 1991 年日本科学家 Sumio Iijima^[49]在高分辨透射电镜 (HRTEM) 下发现一种针状的管形碳单质以来，碳纳米管以特有的力学、电学和化学性质，以及独特的准一维管状分子结构和在未来高科技领域中所具有的潜在应用价值，迅速

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库